

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/518942

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/018578 A1

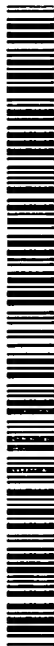
- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 175/04, 7/12, C08K 3/36, 9/06
- (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006950
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Juni 2003 (30.06.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 36 146.0 31. Juli 2002 (31.07.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44 A, 48162 Münster (DE). JU-RCZIK, Simone [DE/DE]; Freiherr-von-Twickel-Str. 22, 48308 Senden (DE). GEBAUER, Beate [DE/DE]; Amelsbürener Str. 2 A, 48165 Münster (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING MATERIAL, RELATED PRODUCTION METHOD AND USE

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSSTOFF, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention concerns a coating material containing: A) at least one type of hydrophobic silicon dioxide nanoparticles, and B) at least one type of hydrophilic silicon dioxide nanoparticles, with an inner BET surface area > 300 m<sup>2</sup>/g. The invention also concerns a method for producing said material and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Beschichtungsstoff, enthaltend: A) mindestens eine Art von hydrophoben Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid und B) mindestens eine Art von hydrophilen Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid mit einer inneren Oberfläche nach BET >300 m<sup>2</sup>/g; Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.



WO 2004/018578 A1

## **Beschichtungsstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung**

### **Gebiet der Erfindung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Beschichtungsstoff. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des neuen Beschichtungsstoffs. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen Beschichtungsstoffs für die Herstellung von Beschichtungen, insbesondere Lackierungen.

10

### **Stand der Technik**

Die Verwendung von hydrophilen oder hydrophoben Nanopartikeln auf der Basis von pyrogenem Siliziumdioxid in Beschichtungsstoffen ist bekannt.

15

Hier und im folgenden ist unter der Eigenschaft »hydrophil« die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, in die wäßrige Phase einzudringen oder darin zu verbleiben. Demgemäß ist unter der Eigenschaft »hydrophob« die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, sich gegenüber Wasser exophil zu verhalten, d. h., sie zeigen die Tendenz, in Wasser nicht einzudringen oder die wäßrige Phase zu verlassen. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Hydrophilie«, »Hydrophobie«, Seiten 294 und 295, verwiesen.

20

25

Die Nanopartikel werden den Beschichtungsstoffen zu unterschiedlichen Zwecken zugesetzt. So können sie in Wasserbasislacken das Einbrechen (strike-in) bei der Applikation von Klarlacken nach dem Naß-in-naß-Verfahren verhindern. In konventionellen, d. h. organische Lösemittel

30

enthaltenden, Beschichtungsstoffen können sie als Rheologiehilfsmittel eingesetzt werden und können die Neigung der Beschichtungsstoffe zur Läuferbildung reduzieren. Darüber hinaus können sie die Kratzfestigkeit der aus den betreffenden Beschichtungsstoffen hergestellten Beschichtungen verbessern.

So ist beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 172 A1 die Verwendung von hydrophoben Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid oder von hydrophilen Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid bekannt. Die Verwendung von Gemischen aus hydrophoben Nanopartikeln und hydrophilen Nanopartikeln wird nicht gelehrt.

Bei allen Vorteilen, welche die Verwendung der hydrophilen und hydrophoben Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid in Beschichtungsstoffen bietet, bereitet sie im Falle von transparenten Beschichtungsstoffen oder Klarlacken, die vor allem der Herstellung von klaren, transparenten, kratzfesten Klarlackierungen dienen, erhebliche Probleme.

Werden die hydrophoben Nanopartikel in den Klarlacken in Mengen verwendet, die eine gute Kratzfestigkeit bewirken, sind die betreffenden Klarlackierungen zwar kratzfest aber matt und von einem vergleichsweise unbefriedigenden Verlauf. Die Verwendung von hydrophilen Nanopartikeln verbessert dagegen die Klarheit, die Transparenz und den Verlauf der betreffenden Klarlackierungen, sie vermag aber nicht deren Kratzfestigkeit signifikant zu verbessern.

### **Aufgabe der Erfindung**

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Beschichtungsstoff bereitzustellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, in einfacher Weise und sehr gut reproduzierbar hergestellt

werden kann und Beschichtungen, insbesondere Klarlackierungen, liefert, die kratzfest, klar, transparent, hoch glänzend und brillant sind und einen sehr guten Verlauf und eine sehr gute Oberflächenglätte haben.

## 5 Die erfindungsgemäße Lösung

Demgemäß wurde der neue Beschichtungsstoff, enthaltend

10 (A) mindestens eine Art von hydrophoben Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid und

(B) mindestens eine Art von hydrophilen Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid mit einer inneren Oberfläche nach BET  $>300 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

15

gefunden, der im Folgenden als »erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff« bezeichnet wird.

20

Weitere Erfindungsgegenstände ergeben sich aus der Beschreibung.

## Die Vorteile der erfindungsgemäßen Lösung

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß sich trotz der Verwendung von hydrophilen Nanopartikeln (B) auch konventionelle erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe in einfacher Weise und sicher reproduzierbar herstellen ließen.

30 Außerdem war es überraschend, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe lagerstabil waren und ein sehr gutes Applikationsverhalten

aufwiesen. Insbesondere neigten sie nach der Applikation nicht mehr zur Läuferbildung an senkrechten Flächen.

5 Noch mehr überraschte, daß die von deckenden Pigmenten freien erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe hochglänzende, brillante, von Oberflächenstörungen freie, glatte, klare, transparente, kratzfeste Beschichtungen, insbesondere Klarlackierungen, lieferten. Diese besonderen Vorteile traten überraschenderweise auch bei Klarlackierungen einer Schichtdicke >50 µm auf.

10

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und die hieraus hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen waren daher überraschend breit anwendbar. Vor allem waren sie für die Herstellung von Formteilen, insbesondere optischen Formteilen, von Folien und für das Beschichten oder  
15 Lackieren von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung für das Lackieren von Kunststoffteilen, insbesondere transparenten Kunststoffteilen, Kleinteilen, Coils, Container, Verpackungen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware sowie für das Beschichten von  
20 Hohlglasartikeln hervorragend geeignet.

### **Die ausführliche Beschreibung der Erfindung**

25 Die wesentlichen Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs sind

(A) mindestens eine, insbesondere eine, Art von hydrophoben Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid und

30

(B) mindestens eine, insbesondere eine, Art von hydrophilen Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid mit einer inneren Oberfläche nach BET  $>300$ , vorzugsweise  $>340$  und insbesondere  $>350 \text{ m}^2/\text{g}$ .

5 Das Gewichtsverhältnis von hydrophoben Nanopartikeln (A) zu hydrophilen Nanopartikeln (B) kann sehr breit variieren richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis (A) : (B) bei 1 : 4 bis 4 : 1, bevorzugt 3 : 7 bis 7 : 3 und insbesondere 2 : 3 bis 3 : 2.

10

Der Gehalt der Beschichtungsstoffe an den hydrophoben Nanopartikeln (A) und den hydrophilen Nanopartikeln (B) kann ebenfalls sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, beispielsweise nach der Höhe der Kratzfestigkeit, die eingestellt werden soll. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 0,3 bis 6, bevorzugt 0,6 bis 4, besonders bevorzugt 0,8 bis 3 und insbesondere 1 bis 2,4 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

15 20 Vorzugsweise ist die Primärteilchengröße der Nanopartikel (A) und (B)  $<35$ , bevorzugt  $<20$  und insbesondere  $<10 \text{ nm}$ .

Das Siliziumdioxid, das die Basis der Nanopartikel (A) und (B) bildet, kann nach den unterschiedlichsten üblichen und bekannten Verfahren hergestellt werden. Vorzugsweise handelt es sich um pyrogenes Siliziumdioxid. Die Agglomerate und Aggregate seiner Primärpartikel haben eine kettenförmige Struktur und werden durch die Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme hergestellt.

25 30 Das Siliziumdioxid, insbesondere das pyrogene Siliziumdioxid, ist als solches hydrophil und kann ohne weitere Modifizierung seiner Oberfläche als

hydrophile Nanopartikel (B) eingesetzt werden, d.h., diese bestehen bevorzugt aus pyrogenem Siliziumdioxid.

5 Vorzugsweise werden die hydrophoben Nanopartikel (A) durch die Oberflächenmodifizierung von pyrogenem Siliziumdioxid mit hydrophobe Gruppen enthaltenden Verbindungen hergestellt.

Als hydrophobe Nanopartikel (A) geeignet sind bevorzugt anorganische Nanopartikel, die an ihrer Oberfläche hydrophobe Gruppen tragen. Beispiele für geeignete hydrophobe Nanopartikel (A) sind Umsetzungsprodukte von hydrophilen Nanopartikel, wie insbesondere die weiter unten als Nanopartikel (B) beschriebenen Nanopartikel, mit Verbindungen mit hydrophoben Gruppen, insbesondere mit organofunktionellen Silicium-Verbindungen (I) mit mindestens einer gegenüber den hydrophilen Gruppen der Nanopartikel (B) reaktiven funktionellen Gruppe (Ia) und mit mindestens einem hydrophoben Rest (Ib). Bevorzugt haben die Verbindungen (I) keine weiteren, gegenüber den weiteren Bestandteilen des Beschichtungsmittels reaktive Gruppen, insbesondere keine weiteren, gegenüber den Bindemitteln und/oder Vernetzern reaktive Gruppen.

20 Besonders bevorzugt werden als Verbindungen (I) organofunktionelle Siliciumverbindungen mit mindestens einer Alkylgruppe mit 1 bis 50 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 10 C-Atomen, und mit mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe bzw. mit mindestens einer OH- bzw. NH-Gruppe eingesetzt. Beispiele für Verbindungen (I) sind Alkylalkoxysilane, insbesondere Dialkyldialkoxysilane und Alkyltrialkoxysilane, Alkylhalogensilane, insbesondere Alkylchlorsilane, bevorzugt Trialkylchlorsilane und Dialkyldichlorsilane, Alkylpolysiloxane, Dialkylpolysiloxane und Alkyldisilazane u.ä. Geeignet als Verbindung (I) sind auch verschiedene monomere und/oder oligomere Kieselsäureester, die Methoxy-, Ethoxy- oder n- bzw.

25 i-Propoxygruppen haben und einen Oligomerisierungsgrad von 1 bis 50, insbesondere 2 bis 10, ganz besonders bevorzugt von 3 bis 5 aufweisen.

30

Beispiele für geeignete organofunktionelle Verbindungen (I) sind auch die in der DE-A-100 49 628 beschriebenen organofunktionellen Siliciumverbindungen.

Beispiele für geeignete Verbindungen (I) sind ferner die im Handel erhältlichen und bekannten Produkte, die beispielsweise von der Firma Hüls unter der Marke DYNASILAN® vertrieben werden.

Besonders bevorzugt werden als Verbindungen (I) Dimethyldichlorsilan und/oder Hexamethyldisilazan und/oder Octyltrimethoxysilan und/oder Dimethylpolysiloxan eingesetzt.

10 Ganz besonders bevorzugt werden als hydrophobe Nanopartikel (A) Nanopartikel auf Basis der Reaktionsprodukte von  $\text{SiO}_2$  und Dimethyldichlorsilan und/oder Hexamethyldisilazan, insbesondere Reaktionsprodukte von  $\text{SiO}_2$  und Dimethyldichlorsilan, eingesetzt.

15 Beispiele für einsetzbare hydrophobe Nanopartikel (A) sind übliche und bekannte Produkte, wie beispielsweise von der Firma Degussa unter der Marke Aerosil®, insbesondere Aerosil® 8200, R106, R972, R974, R805 oder R812, oder der Firma Wacker unter der Marke oder Typenbezeichnung HDK, insbesondere HDK H 15, H 18, H 20, H 30 oder 2000, vertrieben.

Bezüglich verwendbarer Kieselsäuren wird z.B. auf die Firmenschrift „Pyrogene Kieselsäuren-Aerosil®“ der Sivento, Degussa-Hüls AG verwiesen.

25 Als hydrophile Nanopartikel (B) geeignet sind bevorzugt anorganische Nanopartikel, die an ihrer Oberfläche hydrophile Gruppen tragen. Beispiele für geeignete anorganische hydrophile Nanopartikel (B) sind Nanopartikel auf Basis der Oxide und/oder Mischoxide einschließlich der Oxidhydrate mindestens eines Metalls oder Halbmetalls der zweiten bis sechsten  
30 Hauptgruppe, der ersten bis achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden, insbesondere Oxide und/oder Misch-



oxide einschließlich Oxidhydrate aus der Reihe der Elemente Si, Al, Ti, Zr und/oder Ce. Beispiele hierfür sind Nanopartikel auf Basis  $\text{SiO}_2$ , wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, Silikate,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aluminiumhydroxid, Alumosilikate,  $\text{TiO}_2$ , Titanate,  $\text{ZrO}_2$  oder Zirkonate,  $\text{CeO}_2$ , insbesondere Nanopartikel auf Basis von pyrogener Kieselsäure. Besonders bevorzugt werden als hydrophile Nanopartikel (B) anorganische Nanopartikel eingesetzt, die an Oberfläche nicht durch Umsetzung mit verschiedenen organischen Verbindungen modifiziert wurden, ganz besonders bevorzugt nichtmodifizierte pyrogene Kieselsäure.

10

Beispiele für geeignete hydrophile Nanopartikel (B) sind auch die im Handel erhältlichen üblichen und bekannten Produkte auf Basis von  $\text{SiO}_2$ , die beispielsweise von der Firma Degussa unter der Marke Aerosil® R 380 oder von der Firma Wacker unter der Typenbezeichnung T 40 vertrieben werden.

15

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können flüssig oder fest sein.

20 Die flüssigen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können konventionelle Beschichtungsstoffe oder im wesentlichen oder völlig wasserfreie und lösemittelfreie Beschichtungsstoffe (100%-Systeme) sein. Die festen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können Pulverlacke sein.

25 Dabei können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein. Unter aktinischer Strahlung ist hier und im folgenden elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, 30 und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen. Die

gemeinsame Härtung mit Wärmeenergie und aktinischer Strahlung wird auch als Dual-Cure bezeichnet.

5 Die thermisch härtbaren erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe können selbstvernetz-  
zend und/oder fremdvernetzend sein. Sie können Einkomponentensystem  
sein, in denen alle Bestandteile nebeneinander vorliegen. Sie können aber  
auch Zwei-oder Mehrkomponentensysteme, insbesondere Zweikompo-  
nentensysteme, sein, in denen die Vernetzungsmittel wegen ihrer hohen  
10 Reaktivität bis zur Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstof-  
fe getrennt von ihren übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der  
Anwendung mit diesen vermischt werden.

15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können pigmentiert oder un-  
pigmentiert sein.

Vorzugsweise enthalten die pigmentierten erfindungsgemäßen Beschich-  
tungsstoffe mindestens ein Pigment, ausgewählt aus der Gruppe, beste-  
hend aus fargebenden, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen,  
20 magnetischen, magnetisch abschirmenden, fluoreszierenden, phospho-  
reszierenden, korrosionshemmenden und füllenden Pigmenten sowie  
Pigmenten, die mindestens zwei dieser Eigenschaften aufweisen. Bevor-  
zugt werden die fargebenden und/oder effektgebenden Pigmente ver-  
wendet.

25 Bevorzugt werden die flüssigen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe,  
besonders bevorzugt die konventionellen erfindungsgemäßen Beschich-  
tungsstoffe, ganz besonders bevorzugt die pigmentfreien, konventionellen  
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und insbesondere die pigment-  
30 freien, konventionellen, thermisch oder Dual-Cure-härtbaren erfindungs-  
gemäßen Beschichtungsstoffe verwendet.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können somit für die unterschiedlichsten Verwendungszwecke, insbesondere als Füller oder Steinschlagschutzgrundierungen, Basislacke, Unidecklacke oder Klarlacke, insbesondere als Klarlacke, eingesetzt werden.

Die konventionellen erfindungsgemäßen Einkomponentenklarlacke enthalten bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel, wie blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze (vgl. die deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A 1 oder DE 199 24 171 A 1). In einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen und gegebenenfalls carbamat- und/oder allophanatmodifizierte Aminoplastharze als Vernetzungsmittel (vgl. die amerikanischen Patentschriften US 5,474,811 A 1, US 5,356,669 A 1 oder US 5,605,965 A 1, die internationalen Patentanmeldungen WO 94/10211, WO 94/10212 oder WO 94/10213 oder die europäischen Patentanmeldungen EP 0 594 068 A 1, EP 0 594 071 A 1 oder EP 0 594 142 A 1).

Die erfindungsgemäßen Zweikomponentenklarlacke, insbesondere die konventionellen, enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden (vgl. die deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A 1 oder DE 199 24 171 A 1).

Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klarlacke sind vorzugsweise konventionelle Einkomponenten- oder Zweikomponentenklarlacke, die zusätzlich mit aktinischer Strahlung aktivierbare funktionelle Gruppen und/oder zusätzliche Bestandteile mit solchen funktionellen Gruppen enthalten. Be-

sonders bevorzugt werden Acrylatgruppen als mit aktinischer Strahlung aktivierbare funktionelle Gruppen eingesetzt. Beispiele geeigneter zusätzlicher Bestandteile sind Isocyanatoacrylate, Urethanacrylate oder multifunktionelle Acrylate, wie Dipentaerythritpentaacrylat (vgl. die Patentanmeldungen EP 0 982 800 A 1, EP 0 844 286 A 1, WO 98/40170 und DE 199 14 896 A 1).

Bevorzugt werden Beschichtungsmittel auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln, insbesondere Polyacrylatharzen und hydroxylgruppenreaktiven Vernetzern, insbesondere isocyanatgruppenhaltigen Vernetzern und/oder Tris(alkoxy-carbonylamino)triazinen und/oder Aminoplastharzen, eingesetzt. Die OH-Zahl geeigneter Bindemittel kann dabei im allgemeinen 15 bis 300, bevorzugt 30 bis 250, besonders bevorzugt 50 bis 200, ganz besonders bevorzugt 70 bis 180 und insbesondere 80 bis 170, betragen.

Im folgenden wird ein erfindungsgemäße bevorzugtes Beschichtungssystem beschrieben:

Es werden bevorzugt Polyacrylatharze als Bindemittel eingesetzt. Im Falle der Polyacrylatharze für nichtwäßrige Beschichtungsstoffe kann das Bindemittel insbesondere ein Polyacrylatharz sein, welches herstellbar ist, indem (a) 16 bis 51 Gew.-%, vorzugsweise 16 bis 28 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (b) 32 bis 84 Gew.-%, vorzugsweise 32 bis 63 Gew.-%, eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit vorzugsweise mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (c) 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und (d) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise

0 bis 20 Gew.-%, eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomers oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 25, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis 200, vorzugsweise 80 bis 120, und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

Die Herstellung der bevorzugt eingesetzten Polyacrylatharze kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren in Masse, Lösung oder Emulsion erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.: Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

Weitere Beispiele geeigneter (Co)Polymerisationsverfahren für die Herstellung der Polyacrylatharze werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742, DE-A-38 41 540 oder WO 82/02387 beschrieben.

Vorteilhaft sind Taylorreaktoren, insbesondere für die Copolymerisation in Masse, Lösung oder Emulsion.

Die eingesetzten Polyacrylatharze werden vorzugsweise mit Hilfe des Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch werden dann das zu polymerisierende Monomergemisch sowie ein oder mehrere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160°C, vorzugsweise zwischen 130 und 150°C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie

Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorkraft und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

- 5 Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumyl-peroxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Azodinitrile wie  
10 Azobisisobutyronitril oder C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilyl-ether.

- Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und Po-  
15 lymerisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichts-reglern, wie z.B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoff) werden so ausgewählt, daß die eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter  
20 Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) aufweisen.

- Die Säurezahl der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Komponente (c) eingestellt werden. Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl.  
25 Sie ist über die Menge an eingesetzter Komponente (a) steuerbar.

- Als Komponente (a) kann im Prinzip jeder hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat,  
30 Hydroxybutylacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat; Hydroxyalkyle-

ster der Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylmethacrylat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton und Hydroxyalkylestern der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure.

Die Zusammensetzung der Komponente (a) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird. Die Glasübergangstemperatur kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel

$$1/T_G = \sum_{n=1}^{n=x} W_n/T_{Gn}$$

$T_G$  = Glasübergangstemperatur des Polymeren  
 $x$  = Anzahl der verschiedenen einpolymerisierten Monomere,  
 $W_n$  = Gewichtsanteil des n-ten Monomers  
 $T_{Gn}$  = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

näherungsweise berechnet werden.

Als Komponente (b) kann im Prinzip jeder von (a) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: aliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit 4 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat sowie cycloaliphatische Ester der Acryl-

und Methacrylsäure wie z. B. Cyclohexylacrylat und Cyclohexylmethacrylat. Die Zusammensetzung der Komponente (b) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.

Als Komponente (c) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder eine Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Komponente (c) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Als Komponente (d) kann im Prinzip jedes von (a), (b) und (c) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente (d) eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrol und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z.B. Methacrylamid und Acrylamid, Nitrile der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinylether und Vinylester oder Polysiloxanmakromonomere, wie sie in den Patentschriften DE-A-38 07 571, DE-A-37 06 095, EP-B-0 358 153, US-A 4,754,014, DE-A 44 21 823 oder WO 92/22615 beschrieben werden. Als Komponente (d) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol eingesetzt. Die Zusammensetzung der Komponente (d) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (d) ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.

Vorteilhafterweise sind die Bindemittel in dem Beschichtungsstoff in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtstoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten.



Handelt es sich bei dem Beschichtungsstoff um ein Mehrkomponentensystem, werden Polyisocyanate und/oder Polyepoxide, insbesondere aber Polyisocyanate als Vernetzungsmittel verwendet.

5

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 100 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind auch die isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

30

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Al-  
lophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Hamstoff- und/oder Uretidion-  
gruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Po-  
lyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Iso-  
5 cyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, er-  
halten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyiso-  
cyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trime-  
risiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-  
Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-  
10 diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-  
Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfett-  
säuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma  
Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan,  
1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-  
15 isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyana-  
ten eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die vorstehend bei der  
Herstellung der Thixotropierungsmittel beschriebenen.

20

Beispiele für geeignete Polyepoxide sind alle bekannten aliphatischen  
und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, bei-  
spielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide ge-  
eignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen  
25 Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd.,  
Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythrit-  
polyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether),  
Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Po-  
lyglycerolpolyglycidylether).

30

Im Falle der Einkomponentensysteme werden Vernetzungsmittel verwendet, welche bei höheren Temperaturen mit den funktionellen Gruppen der Bindemittel reagieren, um ein dreidimensionales Netzwerk aufzubauen. Selbstverständlich können solche Vernetzungsmittel in untergeordneten Mengen in den Mehrkomponentensystemen mit verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „untergeordnete Menge“ einen Anteil, welcher die hauptsächliche Vernetzungsreaktion nicht stört oder gar ganz verhindert.

10 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel dieser Art sind blockierte Polyisocyanate. Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

- 15
- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- 20
- ii) Lactame, wie  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\delta$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam oder  $\beta$ -Propiolactam;
- 25
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 30
- iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether,

lether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;

5

v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;

10 vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;

vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleinimid;

15 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;

ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;

20

x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;

xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;

25

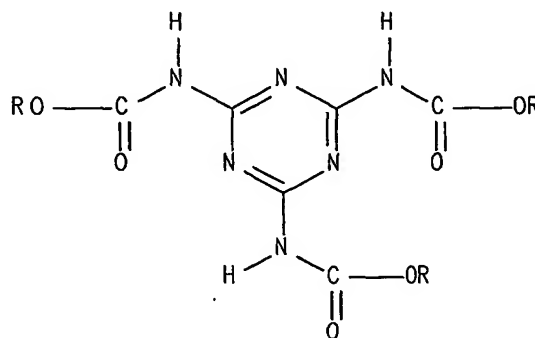
xii) Imine wie Ethylenimin;

xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methyl-ethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;

30

- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- 5 xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie
- 10 Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

- Als Vernetzungsmittel können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der
- 15 allgemeinen Formel



eingesetzt werden.

- 20 Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methyl-ester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

5

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxy-propyl)adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

25

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Polyanhydride, insbesondere Polysuccinsäureanhydrid.

Die Menge der Vernetzungsmittel in dem Beschichtungsstoff kann breit variieren und richtet sich insbesondere zum einen nach der Funktionalität der Vernetzungsmittel und zum anderen nach der Anzahl der im Bindemit-

30

tel vorhandenen vernetzenden funktionellen Gruppen sowie nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will. Der Fachmann kann daher die Menge der Vernetzungsmittel aufgrund seines allgemeinen Fachwissens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche ermitteln. Vorteilhafterweise ist das Vernetzungsmittel in dem Beschichtungsstoff in einer Menge von fünf bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten. Hierbei empfiehlt es sich des weiteren, die Mengen an Vernetzungsmittel und Bindemittel so zu wählen, daß in dem Beschichtungsstoff das Verhältnis von funktionellen Gruppen im Vernetzungsmittel und funktionellen Gruppen im Bindemittel zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt.

Bevorzugt ist es, daß der Beschichtungsstoff ein nichtwäßriger Beschichtungsstoff, vorzugsweise ein nichtwäßriger, transparenter Glanzklarlack, ist. Der Ausdruck Glanzklarlack meint, daß ein möglichst hoher Glanz angestrebt ist, im Gegensatz zu den Mattlacken.

Im Falle von nichtwäßrigen Beschichtungsstoffen enthalten diese 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, (bezogen auf den applikationsfertige Beschichtungsstoff) organische Lösungsmittel, wie z.B. aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkylester der Essigsäure oder Propionsäure, Alkanole, Ketone, Glykolether und/oder Glykoletherester.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv in wirksamen Mengen, d.h. in Mengen vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-% und insbesondere bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt

des Beschichtungsstoffs, enthalten. Wesentlich ist, daß die Lackadditive die Transparenz und Klarheit des Beschichtungsstoffs nicht negativ beeinflussen.

5 Beispiele geeigneter Lackadditive sind

- UV-Absorber;
  - Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
  - Radikalfänger;
  - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder Lithiumdecanoat;
  - Slipadditive;
  - Polymerisationsinhibitoren;
  - Entschäumer;
  - Reaktivverdünner, wie sie aus dem Stand der Technik allgemein bekannt sind;
- 25 Beispiele besonders geeigneter thermisch härtbarer Reaktivverdünner sind stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, wie sie in den Patentanmeldungen DE 198 09 643 A 1, DE 198 40 605 A 1 oder DE 198 05 421 A 1 beschrieben werden.
- 30 Beispiele besonders geeigneter mit aktinischer Strahlung härtbarer Reaktivverdünner werden in Römpp Lexikon Lacke und Druckfar-



ben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort »Reaktivverdünner« beschrieben.

- 5       -     Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- 10     -     Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- weitere transparente Füllstoffe wie Nanopartikel auf der Basis von  
15     Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpp Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- Rheologiesteuernder Additive wie die aus den Patentschriften WO  
20     94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs;  
25     Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte  
30     ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;

- Flammenschutzmittel und/oder
- Mattierungsmittel.

5 Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (a6) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

10 Hierbei kann das Vernetzungsmittel oder die Mischung von Vernetzungsmitteln gleichzeitig oder erst unmittelbar vor einer Applikation des Beschichtungsstoffs zugegeben werden. Im Falle von Zweikomponentensystemen wird das Vernetzungsmittel, beispielsweise unblockierte Polyisocyanate, erst unmittelbar vor der Applikation des Beschichtungsstoffs zugegeben. Im Falle von Einkomponentensystemen kann das Vernetzungsmittel, beispielsweise blockierte Polyisocyanate, bereits herstellerseitig  
15 zugegeben sein.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe erfordert keine methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt nach den üblichen  
20 und bekannten Methoden der Herstellung von Beschichtungsstoffen durch Vermischen ihrer Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischungen in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Ultraturrax, In-line-Dissolver, Rührwerksmühlen, Perlmühlen oder Extruder.

25 Dabei werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikel (A) und (B) sowie gegebenenfalls die Pigmente vorzugsweise in Form von Pasten mit den übrigen Bestandteilen vermischt.

Die Anreibung mit Bindemitteln kann dabei ggf. in Gegenwart von Dispergiermitteln erfolgen.  
30

Als Reibharz eignen sich im Prinzip alle Stoffe, die auch für die Bindemittel oben schon ausgeführt wurden. Bevorzugt werden als Reibharze Polyester und/oder Polyacrylate eingesetzt; insbesondere hydroxylgruppenhaltige Polyacrylate.

- 5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe dienen der Herstellung der erfindungsgemäßen Folien, Formteile, insbesondere optischen Formteile, sowie Beschichtungen, insbesondere Beschichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten.
- 10 Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze oder Hitze und aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht. Geeignete Substrate bestehen beispielsweise aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundenen Baustoffen, wie
- 15 Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien. Die Oberflächen dieser Materialien können bereits vorlackiert oder vorbeschichtet sein.
- 20 Demgemäß sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe für das Lackieren oder Beschichten von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung für das Lackieren von Kunststoffteilen, insbesondere transparenten Kunststoffteilen, Kleinteilen, Coils, Container, Em-
- 25 ballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware sowie für das Beschichten von Hohlglasartikeln besonders gut geeignet. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe für die Verwendung auf dem Automobilsektor geeignet.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

Mit der erfindungsgemäßen Beschichtung können auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) sowie deren Polymerblends oder die mit diesen Kunststoffen hergestellten faserverstärkten Kompositmaterialien lackiert werden.

Im Falle von nicht funktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Besondere Vorteile zeigen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und die erfindungsgemäßen Beschichtungen in der Automobilserien- und Reparaturlackierung als klare und transparente, hochkratzfeste, hochglänzende flexible, säure- und wasserbeständige, fest haftende, steinschlagfeste Klarlackierungen im Rahmen farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen können in unterschiedlicher Weise hergestellt werden. Bevorzugt werden die in der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 664 A 1, Seite 15, Zeile 36 bis 58, beschriebenen Naß-in-naß-Verfahren eingesetzt.

Da die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen auch auf bereits ausgehärteten Elektrotauchlackierungen, Füllerlackierungen, Basislackierungen oder üblichen und bekannten Klarlackierungen hervorragend haften, eignen sie sich  
5 ausgezeichnet für die Autoreparaturlackierung oder die Kratzfestausrüstung von exponierten Stellen von lackierten Automobilkarosserien.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen,  
10 Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikations-einrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt  
15 wird.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation  
20 wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen.

Die Aushärtung der applizierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min  
25 haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90°C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte <10g Wasser/kg Luft, insbesondere <5g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, so-  
30 fern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

- Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Eine weitere bevorzugte Härtungsmethode ist die Härtung mit nahem Infrarot (NIR-Strahlung). Besonders bevorzugt wird ein Verfahren angewandt, bei welcher der Bestandteil Wasser rasch aus den Naßschichten entfernt wird. Geeignete Verfahren dieser Art werden beispielsweise von Roger Talbert in Industrial Paint & Powder, 04/01, Seiten 30 bis 33, »Curing in Seconds with NIR«, oder in Galvanotechnik, Band 90 (11), Seiten 3098 bis 3100, »Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- und Pulverlacken«, beschrieben.
- Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 200°C, besonders bevorzugt 60 bis 190°C und insbesondere 80 bis 180°C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 45 min.
- Weiterhin wird die Härtung mit aktinischer Strahlung mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen durchgeführt. Vorzugsweise wird hierbei eine Dosis von 1.000 bis 3.000, bevorzugt 1.100 bis 2.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 2.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 2.700 und insbesondere 1.400 bis 2.600 mJ/cm<sup>2</sup> angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschichten gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas oder einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, 5 Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, 10 Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben. Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, beschrieben.

15 Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das 20 Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d.h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d.h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektro- 25 nenstrahlung gehärtet wird.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt, können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend 30 verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In an-

deren Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und werfen keine Probleme wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit, Rißbildung (mud-cracking) oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den erfindungsgemäßen Klarlackierungen auf.

Im Falle von nicht-wäßrigen Beschichtungsstoffen können diese z.B. 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% (bezogen auf den applikationsfertigen Beschichtungsstoff) organische Lösungsmittel, wie z.B. aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkylester der Essigsäure oder Propionsäure, Alkanole, Ketone, Glykolether und/oder Glykoletherester enthalten.

Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen einen hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I. (distinctiveness of the reflected image), eine ganz besonders hohe Kratzfestigkeit und eine hervorragende Oberflächenglätte auf.

Demzufolge weisen die erfindungsgemäßen grundierten oder ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich, ästhetisch und technisch besonders wertvoll macht.



## Beispiele und Vergleichsversuche

### Die Herstellung eines Polyacrylats 1 (Bindemittel)

5 In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler wurden 897 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C  
10 aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C wurden eine Monomermischung aus 487 g t-Butylacrylat, 215 g n-Butylmethacrylat, 143 g Styrol, 572 g Hydroxypropylmethacrylat und 14 g Acrylsäure innerhalb von 4 h, und eine Initiatorlösung von 86g t-Butylperethylhexanoat in 86 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den  
15 Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die Reaktionsmischung 2 h bei 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende mit einer Mischung aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnte Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 53%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C, eine Säurezahl von 10, eine OH-Zahl von 156 und eine Viskosität von 23 dPas (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23°C).

25

### Die Herstellung eines Polyacrylats 2 (Bindemittel)

In einem geeigneten Reaktor, ausgerüstet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer, Heizung und Rückflußkühler, wurden 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Sie-

30

debereich von 158 bis 172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C erhitzt. Hiernach wurden eine Monomermischung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 212 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 21 Gewichtsteilen Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen des aromatischen Lösemittels und 113 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in die Vorlage zudosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die resultierende Reaktionsmischung während weiterer 2 Stunden auf 140°C unter Rühren erhitzt und anschließend abgekühlt. Die resultierende Lösung des Methacrylatcopolymerisats wurde mit einem Gemisch aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt.

Die resultierende Lösung wies einen Feststoffgehalt von 65%, bestimmt in einem Umluftofen (1 h/130°C), eine Säurezahl von 15 mg KOH/g Festkörper, eine OH-Zahl von 175 mg KOH/g Festkörper und eine Glasübergangstemperatur von -21°C auf.

20

### Die Herstellung eines Polyacrylats 3 (Bindemittel)

In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler wurden 720 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C werden eine Monomermischung aus 212 g n-Butylmethacrylat, 367 g Cyclohexanmethacrylat, 282 g Styrol, 254 g Hydroxyethylmethacrylat, 282 g Hydroxypropylmethacrylat und 14 g Acrylsäure innerhalb von 4 h, und eine Initiatorlösung von 141 g t-

Butylperethylhexanoat in 90 g des beschriebenen aromatischen Lösemit-  
tels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der  
Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wird gleichzeitig  
begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wird die Reaktionsmi-  
5 schung 2 weitere Stunden auf 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die  
resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 60%, bestimmt  
in einem Umluftofen 1 h bei 130°C, eine Säurezahl von 10, eine OH-Zahl  
von 155 und eine Viskosität von 18.5 dPas (gemessen an einer 55%igen  
Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Löse-  
10 mittel, unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23°C).

#### **Die Herstellung einer Paste von hydrophoben Nanopartikeln (A)**

In einer Labor-Rührwerksmühle der Firma Vollrath wurden 800 g Mahlgut,  
15 bestehend aus 592 g des Polyacrylats 1, 80 g Butylacetat, 64 g Xylol und  
64 g Aerosil® 972 (Degussa AG, Hanau, Oberfläche nach BET =  $110 \pm 20$   
 $\text{m}^2/\text{g}$ ), zusammen mit 1100 g Quarzsand (Korngröße 0.7 - 1 mm) einge-  
wogen und unter Wasserkühlung 30 min angerieben. Anschließend wurde  
von den Mahlkörpern abgetrennt.

20

#### **Die Herstellung einer Paste von hydrophiler Nanopartikeln (B)**

In einer Labor-Rührwerksmühle der Firma Vollrath werden 800 g Mahlgut,  
bestehend aus 600 g des Polyacrylats 3, 130,4 g Butylacetat und 69,6 g  
25 Aerosil® R 380 (Degussa AG, Hanau – Oberfläche nach BET =  $380 \pm 30$   
 $\text{m}^2/\text{g}$ ), zusammen mit 1100 g Quarzsand (Korngröße 0.7 - 1 mm) einge-  
wogen und unter Wasserkühlung 30 min angerieben. Anschließend wurde  
von den Mahlkörpern abgetrennt.

30

## Beispiel 1 und Vergleichsversuche V 1 und V 2

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Zweikomponentenklar-  
 lacks (Beispiel 1) und nicht erfindungsgemäßer Zweikomponenten-  
 5 klarlacke (Vergleichsversuche V 1 und V 2)

Ein erfindungsgemäßer Zweikomponentenklarlack (Beispiel 1) und zwei  
 herkömmliche Zweikomponentenklarlacke (Vergleichsversuche V 1 und V  
 2) wurden aus den in der Tabelle 1 aufgeführten Bestandteilen durch  
 10 Vermischen und Homogenisieren hergestellt und auf Prüftafeln appliziert.

Tabelle 3: Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Zweikom-  
 ponentenklarlacks (Beispiel 1) und der herkömmlichen  
 Zweikomponentenklarlacke (Vergleichsversuche V 1 und  
 15 V zwei)

	Bestandteile gleichsvers. Teile)	Beispiel 1 (Gew.-Teile)	Ver- (Gew.-	
			V 1	V 2
20	<u>Stammlack</u>			
	Polyacrylat 2	35,0	35,0	35,0
	Polyacrylat 3	18,0	14,0	23,0
25	Setalux® 81198 (Akzo Nobel Resins, Bergen op Zoom)	10,0	10,0	10,0
	Disperbyk 161 (Byk Chemie, Wesel)	1,0	1,0	1,0
30	<u>Nanopartikel</u>			
	Nanopartikelpaste (A)	8,3	-	8,3

	Nanopartikelpaste (B)	9,7	20,0	-
	Substit. Hydroxyphenylbenztriazol (95%-ig in Xylol)	1,2	1,2	1,2
5	Aminoethermodifizierter 2,2,6,6-Tetramethyl- piperidinylolester	1,0	1,0	1,0
	Byk® 390 (Byk Chemie)	0,2	0,2	0,2
	Byk® 325 (Byk Chemie)	0,2	0,2	0,2
	Byk® ES80	0,2	0,2	0,2
10	Butanol	1,5	1,5	1,5
	Butyldiglykolacetat	5,0	5,0	5,0
	Butylacetat	3,7	5,7	8,4
	Ethoxypropylacetat	5,0	5,0	5,0
15		100	100	100

Setalux® 81198 ist ein Harnstoffderivat in einem Bindemittel gelöst bzw. dispergiert.

20	<b>Vernetzer</b>	33	33	33
	Anlösung eines Polyisocyanats auf der Basis Hexamethyldiisocyanat (80%-ige Anlsg. von Desmodur N 3390 von Bayer AG in Butylacetat/Solventn.)			

25 Die Mengenangaben sind jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt.

Zur Herstellung der Prüftafeln wurden nacheinander ein Elektrotauchlack mit einer Schichtdicke von 18 - 22 µm und ein Wasserfüller mit einer Schichtdicke von 35 - 40 µm appliziert und eingebrannt. Hierbei wurden  
 30 der Elektrotauchlack während 20 min bei 170°C und der Füller während 20 min bei 160°C eingebrannt. Anschließend wurde ein schwarzer Was-

- serbasislack mit einer Schichtdicke von 12 - 15  $\mu\text{m}$  aufgetragen und 10 min bei 80°C abgelüftet. Abschließend wurden die Klarlacke in einem Einmalauftrag elektrostatisch vertikal appliziert (Glockentyp: Ecobell), wonach der Basislack und die Klarlacke während 20 Minuten bei 140°C gehärtet wurden (Naß-in-naß-Verfahren). Es resultierten Klarlackierungen einer Schichtdicke von 55  $\mu\text{m}$ .

### **Beschreibung des Rotahub-Test zur Ermittlung der Kratzfestigkeit**

- 10 Die Verkratzung der Prüftafel wird durch eine zweidimensionale Bewegung und zusätzlicher Rotation des Prüfkörpers erzeugt.

Die Prüftafeln haben eine Größe von 500 x 200 mm, entsprechend des Probenaufnahmetisches.

- 15 Beliebig läßt sich der Fahrweg über die Koordinaten der x- und y-Achse anwählen, bei einer Vorschubgeschwindigkeit der x-Achse von bis zu 70 mm/sec. und 20 mm/sec auf der y-Achse.

- 20 Die Prüfbedingungen sind veränderbar durch einen frei wählbaren Werkstücknullpunkt und eine in Geschwindigkeit und Zyklenanzahl einstellbare Vorschubbewegung des Prüfkörpers.

Zudem ist die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe bis zu 500 U/min. stufenlos wählbar und der Anpressdruck des Prüfkörpers über die Gewichtskraft des jeweils verwendeten Bürstentopfes veränderbar.

- 25 Eine Heizplatte, die als Probenaufnahmetisch dient kann über ein externes Temperiergerät bis 80°C beheizt werden.

Als Aufnahme für den Prüfkörper dient eine kreisförmige Kunststoffscheibe, der sogenannte Bürstentopf, mit einem Durchmesser von 70 mm.

- 30 Durch sein Eigengewicht selbst stellt der Bürstentopf einen der Versuchsparameter dar.

Der Prüfkörper (das Reibmaterial) wird mit der Schaumstoffseite über einen Klettverschluß auf dem Bürstentopf befestigt.

Der Prüfkörper besteht aus Papier der Qualität AGFA 701 und verursacht durch den Anteil an abrasiven Inhaltsstoffen das Schadensbild.

- 5 Der Prüfkörper ist aufgebaut aus einer 4 mm starken Moltopren-Schaumplatte, auf die Papier der Sorte AGFA 701 mit doppelseitigem Klebeband fixiert ist.

Als Prüfkörper wird ein Kreisring mit den Maßen 70 x 40 mm verwendet.

- 10 Somit ist die Kreisfläche der Mitte, mit einem Durchmesser von 30 mm herausgeschnitten.

- Parameter der Rotahubprüfung für den erfindungsgemäßen Klarlack und den Vergleichslack. Gewicht der kompletten Prüfscheibe 304.8 g, Geschwindigkeit in x-Richtung 45.3 mm/s, Geschwindigkeit in y-Richtung 20 mm/s, Rotation der Prüfscheibe 2.4 Umdrehung/s, Meßtemperatur 23.0°C, Rel. Luftfeuchtigkeit 53 %. Der y-Versatz der mäandrischen Bewegung über das Prüfblech betrug 3.67 mm. Die Mäanderzahl betrug 26 (=26 mal x- + y-Weg).

- 20 Gemessen wurde nach der Verkratzung der DIN-Restglanz 20° zur Beurteilung der Schädigung.

#### Lacktechnische Ergebnisse

- 25 Die Prüfbleche mit den Klarlacken auf schwarzem Wasserbasislack wurden mittels des vorher beschriebenen Rotahubtests geprüft.

- 30 Dabei wies der Klarlack des Vergleichsversuchs 1 mit den hydrophilen Partikeln einen Glanzverlust von 20.3 Einheiten (DIN 20° Geometrie), der des Vergleichsversuchs 2 mit den hydrophoben Partikeln von 5.2 Einheiten und der erfindungsgemäße Klarlack einen Glanzverlust von 8.2 Einheiten auf.

Der Klarlack des Vergleichsversuchs 2 wies mangelnde Transparenz auf, insbesondere bei Schichtdicken über 50  $\mu\text{m}$ , wie sie in der Praxis gefordert werden. Sowohl der Klarlack des Vergleichsversuchs 1, als auch der  
 5 erfindungsgemäße Klarlack zeigten auch bei hohen Schichtdicken über 50  $\mu\text{m}$  bis 60  $\mu\text{m}$  ausgezeichnete Transparenz.

Die Tabelle beschreibt die Verlaufseigenschaften der Klarlacke.

10 **Tabelle 2: Verlaufseigenschaften und DOI des erfindungsgemäßen Klarlacks des Beispiels 1 und der herkömmlichen Klarlacke der Vergleichsversuche V 1 und V 2**

	Beispiel 1	Vergleichsversuche	
		V 1	V 2
		hydrophil 380	hydrophob 972
<hr/>			
20	<b>Verlauf (visuell)</b>	glatte Oberfl.	glatte Oberfl.
		(flache Narbe)	(flache Narbe)
			welligere Oberfl. (ausgeprägte Narbe)
	<b>Verlauf (meßtechn.)</b>		
	<b>Wavescan <sup>a)</sup>:</b>		
25	longwave waagrecht	8,9	6,1
	shortwave waagrecht	28,6	24,5
	longwave senkrecht	10,1	9,1
30	shortwave senkrecht	24,0	23,0
	DOI	91	96
			82



---

a) Meßgerät: Fa. Byk/Gardner - Wave scan plus

5 Die Ergebnisse untermauern, daß nur der Klarlack des Beispiels 1 mit der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination von hydrophilen und hydrophoben Nanopartikeln von Oberflächenstrukturen freie, glatte, brillante, klare und kratzfeste Klarlackierungen mit einem sehr guten Verlauf lieferte.

**Patentansprüche**

1. Beschichtungsstoff, enthaltend
  - 5 (A) mindestens eine Art von hydrophoben Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid und
  - (B) mindestens eine Art von hydrophilen Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid mit einer inneren Oberfläche nach  
10 BET  $>300 \text{ m}^2/\text{g}$ .
2. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen Nanopartikel (B) eine innere Oberfläche nach BET  
15  $>340 \text{ m}^2/\text{g}$  haben.
3. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von hydrophoben Nanopartikel (A) zu hydrophilen Nanopartikeln (B) bei 1 : 4 bis 4 : 1 liegt.
- 20 4. Beschichtungsstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis (A) : (B) bei 3 : 7 bis 7 : 3 liegt.
5. Beschichtungsstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis (A) : (B) bei 2 : 3 bis 3 : 2 liegt.  
25
6. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärteilchengröße der Nanopartikel (A) und (B)  $<35 \text{ nm}$  ist.
- 30 7. Beschichtungsstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärteilchengröße  $<20 \text{ nm}$  ist.

8. Beschichtungsstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärteilchengröße  $<10$  nm ist.
- 5 9. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Nanopartikel (A) durch die Oberflächenmodifizierung von pyrogenem Siliziumdioxid herstellbar sind.
- 10 10. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen Nanopartikel (B) aus pyrogenem Siliziumdioxid bestehen.
- 15 11. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er die Nanopartikel (A) und (B) in einer Menge von 0,3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, enthält.
- 20 12. Beschichtungsstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß er die Nanopartikel (A) und (B) in einer Menge von 0,8 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, enthält.
- 25 13. Beschichtungsstoff nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß er die Nanopartikel (A) und (B) in einer Menge von 1 bis 2,4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, enthält.
- 30 14. Verfahren zur Herstellung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 durch Vermischen seiner Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischung, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrophoben Nanopartikel (A) und die hydrophilen Nanopartikel (B) in Form von Pigmentpasten mit den übrigen Bestandteilen vermischt.

15. Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 und des nach dem Verfahren gemäß Anspruch 14 hergestellten Beschichtungsstoffs für die Herstellung kratzfester, transparenter Beschichtungen, Formteile und Folien.
- 5
16. Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 als klare und transparente Klarlackierung im Rahmen farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen:
- 10
17. Verwendung der Mehrschichtlackierungen gemäß Anspruch 16 in der Automobillackierung.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/06950

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/04 C09D7/12 C08K3/36 C08K9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199431 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1994-253047 XP002252594 -&amp; JP 06 184493 A (KANSAI PAINT CO LTD), 5 July 1994 (1994-07-05) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-16
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200029 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 2000-333356 XP002252595 -&amp; JP 2000 104047 A (NITTO KAGAKU KK), 11 April 2000 (2000-04-11) abstract examples 1-4</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-4, 6-11, 14-17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 August 2003

Date of mailing of the international search report

11/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Russell, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/E 3/06950

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 076 377 A (DEGUSSA) 13 April 1983 (1983-04-13) page 2, line 33 -page 3, line 4 example 2 ---	1,6-10, 14,15
X	US 4 614 683 A (BARSOTTI ROBERT J) 30 September 1986 (1986-09-30) examples 1,2 ---	1,2,6-17
A	US 5 976 701 A (BARANCYK STEVEN V ET AL) 2 November 1999 (1999-11-02) column 9, line 5 - line 19 examples ---	1-17
A	EP 1 092 758 A (CHUGOKU MARINE PAINTS ;SHINETSU CHEMICAL CO (JP)) 18 April 2001 (2001-04-18) paragraphs '0074!', '0076!', '0080! -----	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/06950

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6184493	A	05-07-1994	NONE	
JP 2000104047	A	11-04-2000	NONE	
EP 0076377	A	13-04-1983	DE 3139070 A1 AT 16398 T DE 3267304 D1 EP 0076377 A2 JP 1457559 C JP 58070848 A JP 63005326 B	21-04-1983 15-11-1985 12-12-1985 13-04-1983 09-09-1988 27-04-1983 03-02-1988
US 4614683	A	30-09-1986	BE 904708 A1 CA 1272331 A1 ES 8801847 A1 FR 2581075 A1	18-08-1986 31-07-1990 01-05-1988 31-10-1986
US 5976701	A	02-11-1999	US 5798145 A AU 1535697 A AU 1831897 A WO 9726304 A1 WO 9726305 A1 US 5709950 A AT 177447 T AU 2296895 A CA 2188832 A1 DE 69508234 D1 DE 69508234 T2 EP 0757701 A1 ES 2130609 T3 JP 3276152 B2 JP 9505632 T WO 9529947 A1 US 5663244 A	25-08-1998 11-08-1997 11-08-1997 24-07-1997 24-07-1997 20-01-1998 15-03-1999 29-11-1995 09-11-1995 15-04-1999 14-10-1999 12-02-1997 01-07-1999 22-04-2002 03-06-1997 09-11-1995 02-09-1997
EP 1092758	A	18-04-2001	JP 2001139816 A EP 1092758 A2 JP 2001181509 A NO 20005132 A US 2002197490 A1 US 6451437 B1	22-05-2001 18-04-2001 03-07-2001 17-04-2001 26-12-2002 17-09-2002

### Inhaltliches Aktenzeichen

#### A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

**X** Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**X** Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A"** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

- "E"** älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

- \*p\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angedeutet ist

- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden**

- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist**

- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist**

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. August 2003

**Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts**

11/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Russell, G



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/ISA/03/06950

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 076 377 A (DEGUSSA) 13. April 1983 (1983-04-13) Seite 2, Zeile 33 -Seite 3, Zeile 4 Beispiel 2	1,6-10, 14,15
X	US 4 614 683 A (BARSOTTI ROBERT J) 30. September 1986 (1986-09-30) Beispiele 1,2	1,2,6-17
A	US 5 976 701 A (BARANCYK STEVEN V ET AL) 2. November 1999 (1999-11-02) Spalte 9, Zeile 5 - Zeile 19 Beispiele	1-17
A	EP 1 092 758 A (CHUGOKU MARINE PAINTS ;SHINETSU CHEMICAL CO (JP)) 18. April 2001 (2001-04-18) Absätze '0074!,'0076!,'0080!	1-16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)

PCT/EP 03/06950

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 6184493	A	05-07-1994	KEINE
JP 2000104047	A	11-04-2000	KEINE
EP 0076377	A	13-04-1983	DE 3139070 A1 21-04-1983 AT 16398 T 15-11-1985 DE 3267304 D1 12-12-1985 EP 0076377 A2 13-04-1983 JP 1457559 C 09-09-1988 JP 58070848 A 27-04-1983 JP 63005326 B 03-02-1988
US 4614683	A	30-09-1986	BE 904708 A1 18-08-1986 CA 1272331 A1 31-07-1990 ES 8801847 A1 01-05-1988 FR 2581075 A1 31-10-1986
US 5976701	A	02-11-1999	US 5798145 A 25-08-1998 AU 1535697 A 11-08-1997 AU 1831897 A 11-08-1997 WO 9726304 A1 24-07-1997 WO 9726305 A1 24-07-1997 US 5709950 A 20-01-1998 AT 177447 T 15-03-1999 AU 2296895 A 29-11-1995 CA 2188832 A1 09-11-1995 DE 69508234 D1 15-04-1999 DE 69508234 T2 14-10-1999 EP 0757701 A1 12-02-1997 ES 2130609 T3 01-07-1999 JP 3276152 B2 22-04-2002 JP 9505632 T 03-06-1997 WO 9529947 A1 09-11-1995 US 5663244 A 02-09-1997
EP 1092758	A	18-04-2001	JP 2001139816 A 22-05-2001 EP 1092758 A2 18-04-2001 JP 2001181509 A 03-07-2001 NO 20005132 A 17-04-2001 US 2002197490 A1 26-12-2002 US 6451437 B1 17-09-2002